


ACTIVE-ENERGY-RAY-CURABLE COMPOSITION AND ITS CURED ITEM

Patent number: JP11322944
Publication date: 1999-11-26
Inventor: TANIGUCHI NOBUO; OZAKI TORU; YOKOSHIMA MINORU
Applicant: NIPPON KAYAKU CO LTD
Classification:
- **International:** C08G85/00; C08F2/50; C08G59/40; C08G59/68; C09D11/10; C09D163/00; C09J163/00; G03F7/004; G03F7/029; G03F7/038
- **European:**
Application number: JP19980160142 19980609
Priority number(s):

Also published as:

 JP11322944 (**Abstract of JP11322944**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an active-energy-ray-curable compsn. which is excellent in curability and gives a cured item excellent in physical properties by incorporating a cationically polymerizable substance, a sulfonium salt having a benzophenone structure and/or a thioxanthone structure as a cationic photopolymn. initiator, and a sensitizer into the same.

SOLUTION: This compsn. contains a cationically polymerizable substance such as an epoxy compd., a vinyl compd a dicycloorthoester compd., a spiroorthocarbonate compd., or a compd. having an oxetane ring (e.g. 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexanecarboxylate), a sulfonium salt having a benzophenone structure and/c a thioxanthone structure (e.g. 4-diphenylsulfonio-4'-phenylcarbonyldiphenyl sulfide hexafluorophosphate) as a cationic photopolymn. initiator, and a sensitizer (e.g. 2-ethyl-9,10-dimethoxyanthracene).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322944

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 G 85/00

C 0 8 G 85/00

C 0 8 F 2/50

C 0 8 F 2/50

C 0 8 G 59/40

C 0 8 G 59/40

59/68

59/68

C 0 9 D 11/10

C 0 9 D 11/10

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-160142

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

(22) 出願日 平成10年(1998) 6 月 9 日

東京都千代田区富士見 1 丁目11番 2 号

(31) 優先権主張番号 特願平10-85121

(72) 発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(32) 優先日 平10(1998) 3 月 17 日

(72) 発明者 尾崎 徹

埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田 3 - 8

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台 4 - 6 - 32

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 カチオン重合性に優れた活性エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 カチオン重合性物質 (A) とベンゾフェノン構造及び／又はチオキサントン構造を有するスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤 (B) 及び増感剤 (C) を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】カチオン重合性物質（Ａ）とベンゾフェノン構造及び／又はチオキサントン構造を有するスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤（Ｂ）及び増感剤（Ｃ）を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 2】増感剤（Ｃ）がアントラセン化合物である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 3】アントラセン化合物が 2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセンである請求項 2 記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 4】増感剤（Ｃ）がペリレン化合物である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 5】顔料（Ｄ）を含有する請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 6】請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線硬化性組成物に関し、より詳しくは活性エネルギー線を照射し、カチオン重合により容易に硬化して硬化物を得ることができる活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外線硬化性組成物は印刷インキ、塗料、コーティング、液状レジストインキ等の分野において、省エネルギー、省スペース、無公害性等の要請から盛んに研究され、工業化されてきている。工業化された大部分は二重結合のラジカル重合反応を利用するものである。最近、エポキシ樹脂に光カチオン重合開始剤を含有させて、光重合させる方法の工業的な応用が検討されてきている。エポキシ樹脂等のカチオン重合性物質を紫外線や電子線等の活性エネルギー線を照射することによりカチオン重合する方法は、アクリレート化合物等の活性エネルギー線の照射によるラジカル重合する方法に比べ、硬化収縮が小さいことや硬化の際、酸素の影響を受けないなどの種々の特徴を有している。しかし、カチオン重合性物質は、アクリレート化合物等のラジカル重合性物質に比べて、硬化速度が遅く、市場からはより硬化性の優れたカチオン重合性組成物が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの事情に鑑みてなされたもので、紫外線や電子線等の活性エネルギー線で高い活性（硬化性）を示すカチオン重合性組成物を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討したところ、ベンゾフェノン構造及び／又はチオキサントン構造を有するスルホニウム

塩である光カチオン重合開始剤と増感剤を併用すること、特に特定の増感剤を併用することで、より硬化性が良好な活性エネルギー線硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

（１）カチオン重合性物質（Ａ）とベンゾフェノン構造及び／又はチオキサントン構造を有するスルホニウム塩である光カチオン重合開始剤（Ｂ）及び増感剤（Ｃ）を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物、（２）増感剤（Ｃ）がアントラセン化合物である

（１）記載の活性エネルギー線硬化性組成物、（３）アントラセン化合物が 2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセンである（２）記載の活性エネルギー線硬化性組成物。（４）増感剤（Ｃ）がペリレン化合物である（１）記載の活性エネルギー線硬化性組成物、（５）顔料（Ｄ）を含有する（１）ないし（４）のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物、（６）（１）ないし（５）のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物、に関する。

【0005】本発明で用いるカチオン重合性物質（Ａ）としては、例えばエポキシ基を有する化合物（ａ）、ビニル化合物（ｂ）、ジシクロオルソエステル化合物（ｃ）、スピロオルソカーボネート化合物（ｄ）、オキセタン環を有する化合物（ｅ）等が挙げられる。これらは、単独若しくは 2 種以上を併用して用いても差し支えない。（ａ）～（ｅ）の中で、殊に（ａ）のエポキシ基を有する化合物、（ｅ）のオキセタン環を有する化合物が好んで使用される。

【0006】エポキシ基を有する化合物（ａ）としては、例えば 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキレート、ビス-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジペート、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ）シクロヘキサノ-メタジオキサン、ビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エーテル、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0007】ビニル化合物（ｂ）としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等のスチレン類；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；アリルビニルエーテル、1-オクタヒドロナフ

チルアントラセン、アントラセン、1, 2-ベンズアントラセン、1, 2, 3, 4-ジベンズアントラセン、1, 2, 5, 6-ジベンズアントラセン、1, 2, 7, 8-ジベンズアントラセン、9, 10-ジメトキシジメチルアントラセン等のアントラセン類；ペリレン等のペリレン類；スチルベン等のスチルベン類；ビス（スチリル）ベンゼン等のビス（スチリル）ベンゼン類等を挙げることかできる。これらの増感剤の内、好ましいものとしては、例えばアントラセン類、ペリレン類を挙げることができる。さらに好ましいものとしては、例えば2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセンを挙げることができる。

【0014】本発明の硬化性組成物を構成する（A）～（C）成分の使用割合は（A）成分100重量部に対して、（B）成分は0.01～30重量部とすることが好ましく、0.05～10重量部とすることがより好ましい。（C）成分は、（B）成分100重量部に対して、0.5～50重量部とすることが好ましく、0.5～30重量部とすることがより好ましい。

【0015】本発明の組成物は、顔料（D）を含有することもできる。前記顔料（D）は、（A）～（C）成分の総量100重量部当たり0～120重量部とすることが好ましく、0～100重量部とすることがより好ましい。顔料（D）としては、例えば黒色顔料、黄色顔料、橙色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、白色顔料、体質顔料等が挙げられる。

【0016】黒色顔料としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、アニリンブラック等が挙げられる。黄色顔料としては、例えば黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエロー-S、ハンザイエロー-G、ハンザイエロー-10G、ベンジジンイエロー-G、ベンジジンイエロー-GR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエロー-NCG、タートラジンレーキ等が挙げられる。橙色顔料としては、例えば赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGK等が挙げられる。

【0017】赤色顔料としては、例えばベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、パーマネントレッド4R、リゾールレッド、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3B等が挙げられる。紫色顔料としては、例えばマンガ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等が挙げられる。青色顔料としては、例えば紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニ

ンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBC等が挙げられる。緑色顔料としては、例えばクロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエローグリーンG等が挙げられる。白色顔料としては、例えば亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等が挙げられる。体質顔料としては、例えばバライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト等が挙げられる。

【0018】本発明の硬化性組成物には、さらにカチオン重合を損なわない範囲で希釈のための溶剤や改質のための樹脂、例えば、アルコール性水酸基を有する化合物、フェノール樹脂、ポリエステルエラストマー等や有機カルボン酸や酸無水物を使用することができる。また、用途によっては、染料、充填剤、静電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、イオン捕捉剤、光安定剤、カップリング剤等を併用することができる。

【0019】本発明の硬化性組成物は、（A）～（D）成分、その他必要に応じ、上記のような各種の添加剤等を混合、溶解、分散及び／又は混練することにより調製することができる。この硬化性組成物は紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒～数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することができる。

【0020】本発明の硬化性組成物は、通常透明もしくは不透明な液状品として又は粉状品として、金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等に使用することができる。さらに本発明の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、インキ、レジスト、液状レジスト、接着剤、成形材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤等が挙げられる。

【0021】本発明の硬化物は、上記の本発明の硬化性組成物に、紫外線等のエネルギー線を照射して、硬化させたものである。通常は上記の本発明の硬化性組成物を0.1～1mm程度の厚さにした後、エネルギー線を照射する。適当なエネルギー線としては、スルホニウム塩の分解を誘発するエネルギーを有する限りいかなるものでもよいが、好ましくは、高、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、殺菌灯、レーザー光などからなる2000オングストローム～7000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、X線、放射線等の高エネルギー線があげられる。エネルギー線の照射時間は、その強度にもよるが、通常は0.1秒～10秒程度で十分である。しかし比較的厚い塗装物についてはそれ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後0.1秒～数分後には、ほとんどの組成物はカチオン重合により指触乾燥するが、カチオン重合反応を促進するために加熱を併用することも場合によっては好ましい。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例により、更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

実施例1～6、比較例1～4

表1に示す配合組成（数値は重量部である。）に従って、各成分を配合し、混合溶解、混練し、エネルギー線硬化性組成物を得た。これを、アルミテストパネル上に7 μ の厚さに塗布し、メタルハライドランプ（160W*

* /cm）で8cmの距離から5m/minの速度で照射後、150℃で60秒間、加熱した後、アセトンをしみ込ませた脱脂綿で硬化面をラビングし、硬化膜が溶解するに要する回数を測定した（回数が多いほど、硬化性に優れている。）。

【0023】

【表1】

表1

		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
(A) 成分	*1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
(B) 成分											
(B-1)	*2	5	5	4		5		5	5	4	
(B-2)	*3			1	5		5			1	5
(C) 成分											
アントラセン		0.5		0.5	0.5						
ベリレン			0.5								
2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン						0.5	0.5				
(D) 成分											
ルチル型酸化チタン		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
その他の成分											
FC-430		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2-イソプロピルーチオキサントン									0.5		0.5

ラビングテスト（回数）		70	75	80	72	100以上	100以上	8	12	15	10

【0024】注

*1 (A) 成分：3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

*2 (B-1)：4-ジ（p-トルイル）スルホニオ-4'-ter-ブチルフェニルカルボニル-ジフェニルスルフィド-ヘキサフルオロホスフェート

*3 (B-2)：7-ジ（p-トルイル）スルホニオ-2-イソプロピルーチオキサントン-ヘキサフルオロホスフェート

*4 FC-430：住友スリーエム（株）社製、分散剤。

※

【0025】表1の結果から明らかなように、本発明の硬化性組成物の硬化膜は、アセトンをしみ込ませた脱脂綿によるラビングで硬化膜が溶解するに要する回数が70回以上であり、比較例に比しその回数が大幅に増加している。特に9, 10-ジメトキシ-2-エチルアントラセンを添加したものではラビング回数が100回以上であり、本発明の硬化性組成物の硬化性が極めて良好であることが判る。

【0026】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化性に優れ、優れた物性の硬化物をあたえる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 163/00

C 0 9 J 163/00

C 0 9 J 163/00

G 0 3 F 7/004

5 0 3

G 0 3 F 7/004

5 0 3

7/029

7/029

7/038

5 0 3

7/038

5 0 3